

PAT-NO: JP407271105A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07271105 A

TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

PUBN-DATE: October 20, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ADEL, JOERG

RAINER, DYLLICK-BRENZINGER

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

BASF AG

N/A

APPL-NO: JP07064563

APPL-DATE: March 23, 1995

INT-CL (IPC): G03G009/113

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a strong carrier which especially can produce positive electrification of a toner and at the same time, has an effect for electric insulation by preparing magnetic cores coated with various metal oxides comprising a first layer of an electric insulating metal oxide and a second layer of a metal oxide which controls the electrostatic electrification of the toner.

CONSTITUTION: The carrier consists of magnetic cores and each core is coated with various kinds of metal oxides and has a first layer essentially comprising electric insulating metal oxide and a second layer comprising a metal oxide which controls the electrostatic electrification of the toner and does not decrease the electric resistance of the carrier produced by the first layer. The core of the carrier is composed of a conventional soft magnetic material such as iron, copper, magnetite, ferrite (such as nickel/zinc, manganese/zinc

and barium/zinc ferrite), cobalt and nickel, or a hard magnetic material such as $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. The cores may be present as spherical or irregular particles or in a sponge-like form.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-271105

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/113			G 0 3 G 9/ 10	3 4 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-64563	(71)出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン カールーボッシューストラーセ 38
(22)出願日	平成7年(1995)3月23日	(72)発明者	イエルク アデル ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン ライネッケ 8
(31)優先権主張番号	P 4 4 0 9 9 6 6 . 5	(72)発明者	ライナー デュリッケーブレンツィンガー ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヴァ インハイマー シュトラーセ 44
(32)優先日	1994年3月23日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 電子写真用キャリア

(57)【要約】

【目的】 電子写真用キャリア。

【構成】 A) おもに、電気絶縁金属酸化物からなる第1の層および

B) おもに、層(A)によって生ぜられたキャリアの電気抵抗を低めない、実質的にトナーの静電的帯電を制御する金属酸化物からなる第2の層を有する、種々異なる金属酸化物で被覆された磁性核を基礎とする電子写真用キャリア。

【特許請求の範囲】

【請求項1】A) おもに、電気絶縁金属酸化物からなる第1の層および

B) おもに、層(A)によって生ぜられたキャリアの電気抵抗を実質的に低めない、トナーの静電的帯電を制御する金属酸化物からなる第2の層を有する、種々異なる金属酸化物で被覆された磁性核を基礎とする電子写真用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、

A) おもに、電気絶縁金属酸化物からなる第1の層および

B) おもに、層(A)によって生ぜられたキャリアの電気抵抗を実質的に低めない、トナーの静電的帯電を制御する金属酸化物からなる第2の層を有する、種々異なる金属酸化物で被覆された磁性核を基礎とする電子写真用の新規のキャリアに関する。

【0002】さらに、本発明は、このキャリアの製造ならびに電子写真の二成分現像剤を製造するためのその使用に関する。

【0003】

【従来の技術】二成分現像剤は、電子写真複写機およびレーザープリンターで、電子写真的に生じる潜像の現像のために使用され、かつ通常、キャリア粒子およびトナー粒子からなる。キャリア粒子は、一般的に20~1000μmの大きさを有する磁性粒子である。トナー粒子は、おもに、発色成分および結合剤からなり、約5~30μmの大きさである。

【0004】静電潜像は、複写工程で、静電的に帯電する光導電ローラ(Photoleiterwalze)を、オリジナルからの反射光を用いて選択的に露光することによって生じる。レーザープリンターにおいて、これは、レーザー光線によって起きる。

【0005】静電像を現像するために、トナー粒子は「磁気ブラシ」(セクタマグネット(Sektormagnet)の磁束にそって並んだキャリア粒子である)を介して光導電ローラへ移動される。その際、トナー粒子は、静電的にキャリア粒子に付着し、かつ磁場での移動の際に、摺擦によって、キャリア粒子に対向する静電的帯電が得られる。磁気ブラシから光導電ローラ上へ移動されたトナー粒子は、「トナー像」を生じ、これは、引き続き、静電的に帯電された紙上に転写され、定着される。

【0006】その際、使用したキャリア粒子に関して、一連の要求がある：これらは、磁性であり、かつ磁気ブラシの迅速な形成が可能であるべきである。さらに、その表面は、セクタマグネットと光導電ローラとの間の短絡を避けるために僅かな導電性を有するべきである。この導電性は、現像剤の摩擦電気帯電性を長時間一定に保つためにも、キャリアの長い操作時間にわたって一定に

保持する。特に、キャリア粒子は流動性であり、かつ現像剤備蓄容器中で塊状化しないのがよい。

【0007】これらの要求を満たすために、磁性材料からなるキャリア粒子は、一般的に被覆されているべきである。

【0008】欧州特許(EP-A)第303918号明細書およびドイツ国特許出願公開(DE-A)第4140900号明細書からは、これを用いて任意のトナー帯電を可能にする、一重に金属酸化物被覆されたキャリアが記載されているが、その際、キャリアの電気抵抗を同時に制御することはできない。

【0009】最後に、ドイツ国特許第4403678.7号明細書中には、1つの金属層および1つの金属酸化物層で二重に覆われた、一般的に $10^3 \sim 10^8$ オームの僅かな抵抗を有するキャリアも記載されている。

【0010】しかしながら、強い、殊に正のトナー帯電を生ぜしめ、かつ同時に電気絶縁作用する(すなわち、抵抗 $> 10^{10}$ オームを有する)キャリアはいまだ公知ではない。このようなキャリアは、とりわけ、事務所用複写機および他のゆっくりと作動するシステムにとって重要である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、この特性面に相当する電子写真用キャリアを提供するという課題を基礎とした。

【0012】

【課題を解決するための手段】従って、

A) おもに、電気絶縁金属酸化物からなる第1の層および

B) おもに、層(A)によって生ぜられたキャリアの電気抵抗を実質的に低めない、トナーの静電的帯電を制御する金属酸化物からなる第2の層を有する、種々異なる金属酸化物で被覆された磁性核を基礎とする電子写真用キャリアが見つげられた。

【0013】さらに、湿式化学的に、有機基が酸素原子を介して金属に結合している有機金属化合物を、金属化合物が可溶性である有機溶剤の存在下で加水分解するか、または揮発性金属化合物を、酸素および/または水蒸気の存在下で気相分解することにより、金属酸化物層をキャリア核上へ塗布することによるこのキャリアの製法が見つげられた。

【0014】付加的に、気相中で、酸素および動かされた(bewegten)キャリア核の存在下で、アルミニウムアルキルを分解することによる、酸化アルミニウムで被覆されたキャリア核の製法が見つげられた。

【0015】さらに、電子写真二成分現像剤を製造するためのこのキャリアの使用が見つげられた。

【0016】本発明によるキャリアの核は、慣例の軟磁性材料、たとえば鉄、鋼、磁鉄鉱、フェライト(たとえばニッケル/亜鉛一、マンガ/亜鉛一およびバリウム

／亜鉛フェライト)、コバルトおよびニッケルから、または硬磁性材料、たとえば $BaFe_{12}O_{19}$ または $SrFe_{12}O_{19}$ からなり、かつ球状にまたは不規則に形成された粒子としてまたは海绵形で存在してよい。さらに、いわゆる複合キャリア、すなわち、ポリマー樹脂中に入れ込まれたこれらの金属または金属化合物の粒子も適当である。

【0017】電気絶縁作用する第1の金属酸化物層(A)のためには、殊に、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄およびとりわけ二酸化ケイ素ならびにそれらの混合物が適当である。

【0018】層(A)の厚さは、キャリアの電気抵抗の所望の大きさに左右され、かつ一般的に10~500nm、有利には30~300nm、殊に有利には50~200nmである。

【0019】トナーの静電的帯電を制御する第2の金属酸化物層(B)のためには、強い正のトナー帯電を生ぜしめる金属酸化物、たとえば酸化モリブデン、酸化タングステンおよび二酸化スズが殊に有利である。

【0020】使用された金属酸化物の導電性に依りて、層(B)は、多かれ少なかれ薄く選択すべきである。厚すぎる導電性の層(B)は、すなわち、層(A)によって生ぜられたキャリアの電気抵抗を再び減少させ、抵抗を、約1.5の10乗よりは低めないような層(B)は殊に適している。従って、一般的に、層(B)は1~50nm、特に2~20nmの厚さである。

【0021】本発明による被覆されたキャリアの製法において、金属酸化物層は、湿式化学的に、有機基が酸素原子を介して金属に結合している有機金属化合物を、有機溶剤の存在下で加水分解するか、または揮発性金属化合物を、酸素および／または水蒸気の存在下で気相分解すること(“chemical vapor deposition”, CVD)によりキャリア核上に塗布される。

【0022】湿式化学的方法変法は、殊に、酸化ケイ素での被覆のために適当である。しかしながら、もちろん、他の金属酸化物を、有機溶剤中の水溶液または溶液からの沈殿(Auffaellen)により塗布することもできる。

【0023】このために、有機溶剤として、非プロトン性溶剤、たとえば、ケトン、 β -ジケトン、エーテル、とりわけ環状エーテルおよび窒素含有溶剤、たとえばアミド系溶剤も、水と混合可能であるプロトン性溶剤、たとえば特に炭素原子1~6個を有する1価以上のアルコールも適当である。

【0024】有利な溶剤の例は、次のものである：アセトン、テトラヒドロフラン、エタノールおよびn-およびイソプロパノールならびにジエチルケトン、アセチルアセトン、ジオキサン、トリオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロ

リドン、ヒリドンおよびアセトニトリル。

【0025】金属含有出発化合物としては、前記有機溶剤中に溶ける、有機基が酸素原子を介して金属に結合している有機化合物が適当である。有利な例は、アセチルアセトネートおよび殊にアルコレート、とりわけ C_1 ~ C_4 -アルカノレート、たとえばテトラエトキシシランおよびアルミニウムトリイソプロパノレートである。

【0026】加水分解は、特に、触媒としての塩基または酸素の存在下で実施される。このために、たとえば、アルカリ溶液、たとえば苛性ソーダ溶液の他に、殊にアンモニア水溶液は適当である。適当な酸性触媒は、たとえばリン酸および有機酸、たとえば酢酸およびシュウ酸である。

【0027】水は、少なくとも、加水分解のために化学量論的に必要な量で存在しているべきだが、有利には2~100倍、殊に5~20倍の量である。

【0028】使用した水量に対して、25重量%アンモニア水溶液を一般的に3~40容量%、有利には5~30容量%添加する。

【0029】温度に関しては、反応混合物を10~48時間かけて、段階的に、還流温度まで加熱することが有利であることが分かった。溶剤としてイソプロパノールを使用する際に、混合物を、たとえばまず40℃で4~20時間、次いで60℃で4~20時間および最後に80℃で2~8時間攪拌する。

【0030】方法技術を、有利には、次のようにして行う：キャリア核、有機溶剤、水および塩基を前装入し、かつ加水分解すべき金属化合物を、純粋に、またはたとえば有機溶剤中の30~70容量%、有利には40~60容量%の溶液として溶かして添加する。金属化合物の添加を一工程で行い、次いで、引き続き、懸濁液を、前記のようにして攪拌下に加熱する。しかし、金属化合物を、高めた温度で連続的に供給することもでき、その際、水を、特に前装入せずに、同時に連続的に供給する。被覆の終了後に、反応混合物を再び室温まで冷却する。

【0031】被覆工程の間の凝集物形成を避けるために、懸濁液を、強い機械的応力、たとえばポンプ、激しい攪拌または超音波の作用にかける。

【0032】所望により、被覆工程を繰り返すことができるが、これは、一般的には必要ない。母液が牛乳様に濁ったように見える場合、これを、さらに被覆する前に交換することが望ましい。

【0033】層(A)で覆われたキャリア核の単離を、簡単な方法で、分別、有機溶剤、特に溶剤として使用されたアルコールでの洗浄および引き続き乾燥(通常100~250℃で1~5時間)により行うことができる。

【0034】CVD方法変法のために、揮発性金属化合物として、殊に金属アルコレート、金属ハロゲン化物、金属カルボニルおよび金属オルガニルが適当である。

【0035】有利な化合物として、個々には、たとえば次のものが挙げられる：チタンアルコレート、殊にチタンテトライソプロパノレート、またハロゲン化ケイ素、たとえば四塩化ケイ素、鉄カルボニル、殊に鉄ペンタカルボニル、モリブデンカルボニル、殊にモリブデンヘキサカルボニル、またモリブデンアリアル、たとえばジベンゼンモリブデン、タングステンカルボニル、殊にタングステンヘキサカルボニル、またタングステンアリアル、ジベンゼンタングステン、ハロゲン化スズ、殊に四塩化スズ、スズオルガニル、殊にスズテトラブチル、アルミニウムアルキル、殊に $C_1 \sim C_6$ -アルキル、たとえばアルミニウムトリメチル、-トリエチルおよびトリイソブチル。

【0036】ドイツ国特許第4403679、5号明細書中にすでに記載されているように、適当なスズ化合物としては、とりわけ、不活性条件下で、実質的に分解されずに蒸発可能であり、かつ気相で、酸化的に、たとえば酸素ならびに大気または他の酸素/不活性ガス混合物との反応により二酸化スズに分解されうるスズオルガニルも挙げられる。それというのも、これは、キャリア核の殊に損傷のない被覆を可能にするからである。

【0037】とりわけ、式： SnR_4 [基Rは、同じかまたは異なっていて、かつアルキル、アルケニルまたはアリアルを表す]の化合物、すなわち、たとえばスズテトラアルキル、スズテトラアルケニルおよびスズテトラアリアルならびに混合されたスズアリアルアルキルおよびスズアルキルアルケニルが殊に適当である。

【0038】原則的に、アルキル、アルケニルおよびアリアル基中の炭素原子の数は重要でないが、容易な蒸発を保証するために、約200℃までの温度で十分に高い蒸気圧を有するような化合物は有利である。

【0039】それに応じて、4つの同じ基Rを有するスズオルガニルにおいて、殊に $C_1 \sim C_6$ -、とりわけ $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ -アルケニル基、とりわけアリル基およびフェニル基は有利である。

【0040】最後に、たとえば酸素原子を介して架橋されていてよい2核または多核スズオルガニルも使用することができる。

【0041】適当なスズ有機化合物の例として、スズジアリルジブチル、スズテトラアミル、スズテトラ-n-プロピル、ビス(トリ-n-ブチルスズ)酸化物およびとりわけスズテトラ-n-ブチルおよびスズテトラメチルが挙げられる。

【0042】スズオルガニルのための分解温度は、一般的に200~1000℃、有利には300~500℃である。

【0043】温度および酸素量を、有利には、二酸化炭素と水への有機基の酸化が完全であり、かつ二酸化スズ層中へ炭素が組み込まれないように選択する。化学量論として導入された非常に少ない酸素が必要である場合、

選択された温度に関連して、スズオルガニルを部分的にだけ粉砕し、かつ次いで排気ガス領域で凝縮するか、またはスズおよび他の分解生成物を生じる。

【0044】さらに、スズオルガニルを含有する蒸発ガス流を、有利には、微細粉末状の粒子状二酸化スズの形成を避けるために、ガス状スズオルガニルが反応器中のガス合計量の約10容量%より多くならないように調節する。キャリア流それ自体の中の好適なスズオルガニル濃度は、通常 ≤ 5 容量%である。

10 【0045】金属カルボニルならびに他の金属オルガニルの、相当する金属オキシドへの酸化的分解は、有利には、同様に、酸素ならびに大気または他の酸素/不活性ガス混合物を用いて行われる。このために、一般的に、100~400℃の反応温度が適当である。アルミニウムアルキルの分解を、一般的に、200~1000℃、特に300~500℃で実施する。

【0046】金属オキシドを形成するための、水蒸気を用いる金属ハロゲン化物または-アルコレートの加水分解は、通常、100~600℃で行われ、その際、ハロゲン化物は、一般的により高い温度を必要とする。

20 【0047】反応器としては、被覆すべきキャリア核の動かされた固定層または流動層が存在する、気相被覆のために固定されているかまたは回転する管または動かされた混合装置が適当である。キャリア核の運動は、気流での流動化、自由混合、重力作用によるか、または攪拌機を用いて、反応器中で行われる。

【0048】CVD被覆において、キャリアガス中の蒸発した金属化合物(ならびに反応ガス)の濃度は、キャリアの均一な被覆を保証するために、特に、 ≤ 5 容量%であるのがよい。蒸発率および反応温度は、スズオルガニルに関して前記したのと同様に、できるだけ完全な反応が行われ、かつ排気ガス流と共に運び出される微細な金属酸化物が形成されないように選択する。更なる詳細は、ドイツ国特許出願公開(DE-A)第4140900号明細書から見て取れる。

【0049】形成された層の厚さは、もちろん、金属化合物の供給された量に左右され、かつそれによって被覆時間にわたって制御することができる。非常に薄い層も、非常に厚い層も塗布することができる。

40 【0050】本発明によるキャリアは、塗布された金属酸化物層の高い品質(均一性、フィルム様および耐摩耗性)により優れていて、かつ $> 10^{10}$ オームの所望の領域にある抵抗を有し、電気絶縁的に作用する。

【0051】さらに、これは、長い寿命を有し、かつ従って、総括して、有利には市販のトナーと共に、電子写真の二成分現像剤の製造のために、有利に使用することができ、その際、高い正のトナー帯電により優れている、モリブデン、タングステンおよび/またはスズ酸化物で被覆されたキャリアは、殊に有利である。

50 【0052】

【実施例】

本発明のキャリアの製造および試験

イソプロパノール2250ml中のフェライトキャリア（バリウム/亜鉛フェライト、粒径45～105 μ m、日立社（日本）のKBN 100タイプ）4.5kgの懸濁液に、25重量%アンモニア水溶液180mlを加えた。混合物を40℃間で加熱後に、テトラエトキシシラン720ml（669.6g）を10分間で滴加した。

【0053】40℃でさらに4時間攪拌し、かつ60℃および80℃でそれぞれ1時間攪拌後に、上澄みの牛乳様の濁った液相をデカンテーションにより除去した。SiO₂ならびにSiO₂-水和物で被覆されたキャリアを、イソプロパノール1500mlで3回洗浄し、尹別し、かつ100℃で1時間乾燥させた。

【0054】原子吸光分光法を用いて、ケイ素含有率0.42重量%が測定された。

【0055】引き続き、SiO₂被覆されたキャリア4kgを、電気的に加熱した流動層反応器（内径150mm、高さ130cm、サイクロンおよびキャリア返送装置を有する）中で、合計18001/時間の窒素で流動化させながら、230℃まで加熱した。

【0056】モリブデンヘキサカルボニル13.2gを、窒素4001/時間の窒素流を用いて50℃まで加熱し、連結された蒸発容器から、3時間で、反応器中に移した。

【0057】同時に、酸化のための大気4001/時間を、流動ガスを介して、反応器中に導いた。

【0058】酸化モリブデン被覆の完了後に、キャリアを、窒素でさらに流動化させながら、室温まで冷却した。

【0059】原子吸光分光法を用いて、モリブデン含有率0.08重量%が測定された。

【0060】被覆されたキャリアを試験するために、その電気抵抗ならびにトナーの静電的帯電量を測定した。

【0061】キャリアの電気抵抗を、PES-実験室のCメーター（Dr.R.Epping,Neufahrn）を用いて測定した。そのために、キャリア粒子を、600ガウスの磁界*

*で、電圧U₀10Vで、30秒間運動させた。その際、静電容量Cは、1nFであった。

【0062】抵抗Rを、次式により、印加された電界の停止後の時間的電圧降下から計算することができる：

$$R = t / [C (\ln(U_0/U))]$$

その際、次のものを表す：

R：抵抗[オーム]

t：測定時間[s]

C：静電容量[F]

U₀：測定開始時の電圧[V]

U：測定終了時の電圧[V]

その際、抵抗Rは、通常、対数値で示される（log R [log オーム]）。

【0063】静電的帯電量の測定のために、キャリアを、市販のレーザープリンタに適当なポリエステル樹脂トナー（平均粒径11 μ mおよび粒度分布6～17 μ mを有する、架橋されたフマル酸/プロポキシ化されたビスフェノールA-樹脂）と、重量比97：3で混合し、かつ活性化のために、30mlガラス容器中で、偏心ドラムミキサーで10分間、200U/分で十分混合した。

【0064】こうした製造された現像剤2.5gを、網目幅32 μ mの篩を備えた、電位計と連結されたハード・ブロー・オフ・セル（PES-実験室のQ/M-メータ、Dr.R.Epping,Neufahrn）中に入れた。力強い大気流での吹き飛ばし（約3000cm³/分）および同時の吸引により、トナー粉末をほぼ完全に除去し、一方、キャリア粒子は、篩によって測定セル中に残留した。

【0065】次いで、電荷分離により生じた電圧を電位計で読みとり、かつそれから、反対符号を有するトナーの帯電に相当するキャリアの帯電を測定し（Q=C・U、C=1nF）、かつ測定セルの重量測定により吹き飛ばされたトナーの重量を測定し、かつその静電的帯電Q/m[μ C/g]を測定する。

【0066】試験において、次の結果が得られた：

【0067】

【表1】

	log R [log オーム]	Q/m [μ C/g]
粗製キャリア/SiO ₂ /MoO ₃	10,28	+ 20,7
粗製キャリア/SiO ₂ (比較のため)	11,48	+ 8,9
粗製キャリア (比較のため)	10,51	- 9,5